

DERWENT-ACC-NO: 1987-362737

DERWENT-WEEK: 198751

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prod. of target made of pure metallic tantalum - useful  
for producing a high quality tantalum oxide insulating

INVENTOR: HOSAKA, H; KYONO, I

PATENT-ASSIGNEE: KYONI I[KYONI] , NIPPON LIGHT METAL CO[NIMI],  
NIPPON MINING  
CO[NIHA]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0133802 (June 11, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
WO 8707650 A	December 17, 1987	J	023	N/A
DE 3790259 C	February 8, 1990	N/A	000	N/A
DE 3790259 T	June 23, 1988	N/A	011	N/A
JP 62297463 A	December 24, 1987	N/A	000	N/A
JP 94021346 B2	March 23, 1994	N/A	000	C23C 014/14

DESIGNATED-STATES: DE US

CITED-DOCUMENTS: JP 49056810; JP 58032010 ; JP 60145304

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
WO 8707650A	N/A	1987WO-JP00365	June 9, 1987
DE 3790259T	N/A	1987DE-3790259	June 9, 1987
JP 62297463A	N/A	1986JP-0133802	June 11, 1986
JP 94021346B2	N/A	1986JP-0133802	June 11, 1986
JP 94021346B2	Based on	JP 62297463	N/A

INT-CL (IPC): B22F009/20, C22B034/20 , C22C001/04 , C22C027/02 ,  
C23C014/14 , C23C014/34 , H01L021/31

ABSTRACTED-PUB-NO: WO 8707650A

BASIC-ABSTRACT:

This improved target is made of highly pure metallic tantalum. The highly pure metallic tantalum contains 50 ppb or less alkali metals (better 20 ppb or less), 5 ppb or less radioactive elements (better 1 ppb or less), 3 ppm or less transition metals and 3ppm or less high-melting metals (better 0.1 ppm or less). The method of obtaining the highly pure metallic tantalum comprises the following processes (1) a tantalum-containing aqueous solution is produced by dissolving metallic tantalum or tantalic oxide ( $Ta_2O_5$ ) in HF or a mixture of acids containing HF, (2) an aqueous solution containing  $K^+$  is added to the tantalum-containing solution upon which  $K_2TaF_7$  crystals are deposited, (3) by reducing the  $K_2TaF_7$  with Na a product containing metallic tantalum powder, KF and NaF is obtained, (4) the metallic powder is obtained by washing the product obtained in process (3), (5) a metallic tantalum ingot is produced by pressure-moulding, annealing and melting. The target is formed from this highly pure metallic tantalum.

USE/ADVANTAGE - Having a minimum content of such metals as alkali metals, radioactive metals, transition metals and high-melting metals which are undesirable in semiconductor devices. Useful for high-quality  $Ta_2O_5$  insulating film and metallic Ta electrode film.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3790259T

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

High purity Ta target for deposition of  $Ta_2O_5$  in highly integrated circuit mfr. contains 50 ppb or less, pref. 20 ppb or less of alkali metal, 5 ppb or less, pref. 1 ppb or less of radioactive-elements, a transition metal content of 3 ppm or less, pref. 0.1 ppm or less, and a content of high m.pt. metal of 3 ppm or less, pref. 0.3 ppm or less. Target is mfd. by dissolving Ta or  $Ta_2O_5$  in hydrofluoric acid, adding aqueous soln. contg. K ions, and reducing K fluorotantalate crystals with Na to form a product from which Ta powder is recovered, pressed and sintered to form a body which is melted and cast to a block.

ADVANTAGE - V. low impurity content. (11pp)

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: PRODUCT TARGET MADE PURE METALLIC TANTALUM  
USEFUL PRODUCE HIGH  
QUALITY TANTALUM OXIDE INSULATE

DERWENT-CLASS: M13 P53

CPI-CODES: M13-G02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1987-155400

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

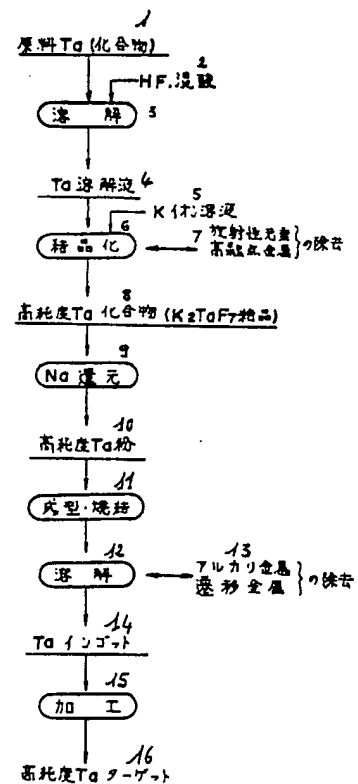
(51) 国際特許分類 <sup>4</sup> <b>C23C 14/34</b>	<b>A1</b>	(11) 国際公開番号 <b>WO 87/ 07650</b>  (43) 国際公開日 1987年12月17日 (17.12.87)		
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">           (21) 国際出願番号            PCT/JP87/00365            (22) 国際出願日            1987年6月9日(09. 06. 87)            (31) 優先権主張番号            特願昭 61-133802            (32) 優先日            1986年6月11日(11. 06. 86)            (33) 優先権主張国            JP            (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)            日本鉱業株式会社            (NIPPON MINING CO., LTD.)(JP/JP)            〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 Tokyo, (JP)            (72) 発明者: および            (75) 発明者/出願人(米国についてのみ)            京野 巖 (KYONO, Iwao)(JP/JP)            保坂広司 (HOSAKA, Hiroshi)(JP/JP)            八重樫 誠司 (YAEGASHI, Seiji)(JP/JP)            〒335 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号            日本鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP)            (74) 代理人            弁理士 倉内基弘, 外 (KURAUCHI, Motohiro et al.)            〒103 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館            Tokyo, (JP)            (81) 指定国              DE, US.         </td> <td style="vertical-align: top;">           添付公開書類            国際調査報告書         </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00365 (22) 国際出願日 1987年6月9日(09. 06. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭 61-133802 (32) 優先日 1986年6月11日(11. 06. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本鉱業株式会社 (NIPPON MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 京野 巖 (KYONO, Iwao)(JP/JP) 保坂広司 (HOSAKA, Hiroshi)(JP/JP) 八重樫 誠司 (YAEGASHI, Seiji)(JP/JP) 〒335 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 倉内基弘, 外 (KURAUCHI, Motohiro et al.) 〒103 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館 Tokyo, (JP) (81) 指定国  DE, US.	添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00365 (22) 国際出願日 1987年6月9日(09. 06. 87) (31) 優先権主張番号 特願昭 61-133802 (32) 優先日 1986年6月11日(11. 06. 86) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本鉱業株式会社 (NIPPON MINING CO., LTD.)(JP/JP) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 京野 巖 (KYONO, Iwao)(JP/JP) 保坂広司 (HOSAKA, Hiroshi)(JP/JP) 八重樫 誠司 (YAEGASHI, Seiji)(JP/JP) 〒335 埼玉県戸田市新倉南3丁目17番35号 日本鉱業株式会社 総合研究所内 Saitama, (JP) (74) 代理人 弁理士 倉内基弘, 外 (KURAUCHI, Motohiro et al.) 〒103 東京都中央区日本橋3丁目13番11号 油脂工業会館 Tokyo, (JP) (81) 指定国  DE, US.	添付公開書類 国際調査報告書			

(54) Title: TARGET MADE OF HIGHLY PURE METALLIC TANTALUM AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION

(54) 発明の名称 高純度金属タンタル製ターゲットとその製造方法

(57) Abstract

A target made of highly pure metallic tantalum having only extremely reduced amounts of alkali metals, radioactive elements, transition metals, and high-melting metals harmful for semiconductor devices. The target contains up to 50 ppb (0.05 ppm) of alkali metals, up to 5 ppb (0.005 ppm) of radioactive elements, up to 3 ppm of transition metals, and up to 3 ppm of high-melting metals. A process for producing the target is also disclosed. It comprises a combination of a wet purifying step mainly involving precipitation of potassium fluorotantalate ( $K_2TaF_7$ ) crystals and sodium reduction and a subsequent drying step. Sputtering using this target enables production of a high-quality  $Ta_2O_5$  insulating film and a metallic Ta electrode film.



- 1- STARTING Ta (COMPOUND)
- 2- MIXED ACID
- 3- DISSOLUTION
- 4- Ta- CONTAINING SOLUTION
- 5- K ION SOLUTION
- 6- CRYSTALLISATION
- 7- REMOVAL OF RADIOACTIVE ELEMENTS & HIGH- MELTING METALS
- 8- HIGHLY PURE Ta POWDER
- 9- HOLDING AND SINTERING
- 10- DISSOLUTION
- 11- REMOVAL OF ALKALI METALS & TRANSITION METALS
- 12- Ta INGOT
- 13- WORKING
- 14- HIGHLY PURE Ta TARGET

(57) 要約

本発明は、半導体デバイスに有害な作用を与えるアルカリ金属、放射性元素、遷移金属及び高融点金属を極微量まで低減した、超高純度のターゲットとして、アルカリ金属含有率が 50 ppb ( 0.05 ppm ) 以下、放射性元素含有率が 5 ppb ( 0.005 ppm ) 以下、遷移金属含有率が 3 ppm 以下そして高融点金属含有率が 3 ppm 以下であることを特徴とする高純度金属タンタル製ターゲットを提供する。本発明はまた、フッ化タンタルカリウム (  $K_2TaF_7$  ) 結晶の析出とナトリウム還元とを骨子とする湿式精製工程と続いての乾式工程との組合せから成る上記ターゲットの製造方法を提供する。本ターゲットを用いてのスputタリングにより、高品質の  $Ta_2O_5$  絶縁膜及び金属 Ta 電極膜が形成される。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウェー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SU	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LT	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	NL	マリ		

## 明 細 書

高純度金属タンタル製ターゲットと  
その製造方法技術分野

本発明は、高純度金属タンタル ( $Ta$ ) 製ターゲット及びその製造方法に関するものであり、特に半導体デバイス用のタンタル酸化膜 ( $Ta_2O_5$  膜) の形成に用いられるスパッタ用の高純度金属タンタル製ターゲット及びその製造方法に関する。本発明タンタル製ターゲットを用いて形成された  $Ta_2O_5$  膜は、半導体デバイスに有害な作用を与える不純物が極微量にまで低減されており、半導体デバイスにおける絶縁膜として非常に好適である。更に本発明タンタル製ターゲットは、LSI 電極膜形成にも好適である。

背景技術

従来、半導体デバイスにおける電極配線層間の絶縁膜としてはシリコン酸化膜 ( $SiO_2$  膜) が用いられてきたが、LSI の高集積化に伴う絶縁膜の薄膜化のためにシリコン酸化膜では性能不足となり、もつと誘電率の高いタンタル酸化膜 ( $Ta_2O_5$  膜) を用いようとする試みが盛んに行われている。また、大容量 MOS d RAM (dynamic Random Access Memory) のキャパシタ用誘電体として高誘電率の  $Ta_2O_5$  に現在大きな注目が集められている。こうした  $Ta_2O_5$  膜は代表的にタンタル製ターゲットをアルゴン - 酸素混合ガス中でスパッタすること

より形成されるが、スパッタ  $Ta_2O_5$  薄膜は膜中に多くのトラップ中心を含むためリーク電流が流れやすい。リーク電流の原因としては、残留不純物がその主たるものとして考えられている。従つて、リーク電流を減少するためには、残留不純物の低減化が必要である。

更に、半導体デバイス素子の性能の信頼性を向上するために、

- (1) Na, K, Li 等のアルカリ金属、
- (2) U, Th 等の放射性元素、
- (3) Fe, Cr, Ni, Mn 等の遷移金属

のような不純物の低減化が必要である。Na 等のアルカリ金属は、ゲート絶縁膜中を容易に移動し、界面特性を劣化させる。U 等の放射性元素は同元素からの放射線により半導体デバイスの動作信頼性に致命的影響を与える。これは近時、ソフトエラーと呼ばれてコンピュータ業界において重大視されつつある。Fe 等の遷移金属は、界面準位を発生させたり、接合リークの原因となつて重大な影響を与える。

これらの理由からアルカリ金属及び放射性元素ならびに遷移金属等の不純物の低減化が VLSI 構成材料としての使用における基本である。

上記  $Ta_2O_5$  絶縁膜とは別に、金属タンタル被膜を、LSI ゲート電極、ソース電極、ドレン電極のような電極被膜として使用することも検討されつつある。従来、こうした電極としては多結晶シリコンが用いられてきた



が、信号伝搬遅延の問題やセルフアライン法によるMOS素子形成の問題が認識され、多結晶シリコンより抵抗の低い高融点金属及びそのシリサイドを使用する試みが盛んに行われている。タングステン、モリブデン等と並んでタンタルもまたその有力な候補の一つである。こうしたタンタル電極においても、上記のような不純物の低減化が要求されるのはもちろんである。

金属タンタルにせよ、タンタル酸化物にせよ、その被膜は代表的にスパッタ法及び蒸着法により形成される。スパッタ法は金属のターゲット板にアルゴンイオンを衝突させて金属を放出させ、放出金属をターゲット板に対向した基板に堆積させる方法である。一方、電子ビーム蒸着法は、電子ビームにより蒸発源を溶解し、蒸着を行う方法である。従つて、生成膜の純度はターゲット板或いは蒸発源の純度により決定されてしまう。従つて、金属タンタル或いは $Ta_2O_5$ 被膜の高純度化を図るためにはその原材料たるスパッタターゲット板或いは電子ビーム蒸着源の高純度化が必要である。尚、本明細書においては、スパッタ源或いは蒸着源としての板状その他の形態のタンタル材料を包括してタンタル製ターゲットと呼ぶ。

現在市販されているタンタル製ターゲットは、市販の純度99.9%の金属タンタル粉末を成型、焼結及び溶解した後、機械加工を行なうことにより製造されている。その不純物品位は、一般に、Na、K等のアルカリ金属

が 1 0 0 ppb 以下、U 等の放射性元素が 5 ppb 以下そして Fe、Ni、Cr、Mn 等の遷移金属が 1 ppm 以下であり、かなりの低減化を実現しているが、まだ尚一層の安定した信頼性のある低減化が望まれている。

加えて、重要なこととして、最近、Nb、Mo、W、Zr、Hf 等の高融点金属不純物の存在にも注意が払われるようになった。これは、高融点金属の酸化物、特にモリブデンやタングステンの酸化物は電気伝導度が高く酸化タantal膜のリーク電流の原因となることが新たに認識されるようになったからである。

市販タantal製ターゲットの Nb 含有量は数十 ppm であり、そして Mo、W、Zr 等は 1 ~ 1 0 ppm である。これら高融点金属不純物の含有量は、LSI の他構成材料であるシリコンやモリブデン等に較べて 2 桁以上高い値である。従つて、その含有量を 2 桁以上低減させない限り、益々高い信頼性を要求される電子デバイス素子構成材料として基本的に不適格である。

#### 発明の開示

以上の現状に鑑み、本発明は、アルカリ金属、放射性元素及び遷移金属のみならず、高融点金属含有量のきわめて低い、高純度金属タantal製ターゲットの開発及びそれを製造する方法の確立を目的とする。

上記目的に向け検討を重ねた結果、高融点金属不純物を除去するには、現在市販されているタantal（化合物）粉から高融点金属不純物を除去する為の湿式精製の採用

## 5

が不可欠との結論に至った。アルカリ金属や遷移金属はエレクトロンビーム溶解工程の採用により除去可能であるが、高融点金属はエレクトロンビーム溶解では除去できない。湿式精製法としては幾つかの方法が考慮しうる。例えば、①イオン交換法及び②溶媒抽出法が先ず考えられる。しかし、①のイオン交換法では、Nb、Mo、W、Zr、Hfとの分離は可能であるが、吸着対象元素がTaであるため、コスト高であり又生産性も低いと考えられる。②の溶媒抽出法は、工業的にMIBKを抽出剤として行なわれている方法であるが、溶媒の引火点が低いので、安全上の問題がある。

そこで、本発明者等は、湿式精製法として溶解度の差を利用してタンタル化合物を優先的に結晶させる分別結晶法を採用しそして生成タンタル化合物を還元してタンタル粉を生成するプロセスが最適との判断の下で、更に研究を重ねた。その結果、フッ化タンタルカリウム ( $K_2TaF_7$ ) 結晶の析出とナトリウム還元との採用によつて非常に良好な精製効果を得た。

こうして湿式精製して得られた高純度タンタル粉末は、成型 - 焼結 - 溶解の造塊工程と加工工程を経て最終タンタル製ターゲットに仕上げられる。溶解法としてエレクトロンビーム法の採用により一層の高純度化が図れる。

最終的に、有害不純物を極微量にまで低減した超高純度タンタル製ターゲットが生成される。

斯くして、本発明は、アルカリ金属含有率が 50 ppb

以下、放射性元素含有率が 5 ppb 以下、遷移金属含有率が 3 ppm 以下そして高融点金属含有率が 3 ppm 以下であることを特徴とする高純度金属タンタル製ターゲット及びその製造方法として

- (イ) 金属タンタル或いは五酸化タンタルをフッ化水素酸或いはフッ化水素酸を含む混酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、
- (ロ) 該含タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、
- (ハ) 回収したフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉末、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを含む生成物を生成せしめ、
- (ニ) 該生成物を洗浄して金属タンタル粉末を回収し、
- (ホ) 回収した金属タンタル粉末を加圧成型及び焼結し、続いて溶解することにより金属タンタルインゴットを形成し、そして
- (ヘ) 金属タンタルインゴットをターゲットに加工することを包含する高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法を提供する。本方法は、精製効果を増す為に上記(ロ)と(ハ)との間に分離したフッ化タンタルカリウム結晶をアンモニア溶液中に添加してタンタル水和物を生成せしめ、そして分離したタンタル水和物をフッ化水素酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、該タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出し、そして必要に応じこの工程を

繰返す段階を追加することもできる。

本発明において、アルカリ金属とは、周期表第 I A 族に属する金属を指し、Na、K 及び Li をもって代表とする。放射性元素とは、U、Th 等の放射能を有する元素を指す。遷移金属とは、広義の遷移金属のうちで比較的融点が高い金属元素を呼称し、Fe、Cr、Ni、Mn を包括する。高融点金属とは、広義の遷移金属のうちで比較的融点が高い金属元素を指し、Nb、Mo、W、Zr 及び Hf を包括する。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明のタンタルターゲット製造方法の基本フローシートを示す。

第 2 図は、原料  $Ta_2O_5$  粉から  $K_2TaF_7$  結晶製造までの実施例のフローシートを示す。

第 3 図は、 $K_2TaF_7$  結晶から Ta 粉製造までの実施例のフローシートを示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

第 1 ～ 3 図は、本発明の基本フローシート、及び好ましい実施法を例示する。以下、これらを参照しつつ説明する。

前述のように、市販のタンタル製ターゲットは不純物として高融点金属不純物を数十 ppm までも含有している。これら高融点金属不純物の精製方法としては、市販の金属タンタル或いは五酸化タンタルのようなタンタル化合物を出発材料として、それを溶解して水溶液化すること

から始まる湿式精製工程を導入せねばならない。先ず概説すると(第1図参照)、湿式精製工程で除去される不純物は主として高融点金属及び放射性元素であり、ここで弗化タンタルカリウム( $K_2TaF_7$ )結晶を得る。次いで該結晶をナトリウム還元して高純度タンタル粉を得る。高純度タンタル粉は、乾燥後成型及び焼結(好ましくは冷間等圧加圧(CIP)及び熱間等圧加圧(HIP))の工程を経由して溶解(好ましくはエレクトロンビーム(EB)溶解)される。ここで、タンタルよりも蒸気圧の高い元素、即ちアルカリ金属、放射性元素及び遷移金属が除去される。生成されるタンタルインゴットは加工によつてタンタル製ターゲットに仕上げられる。

本発明の特徴は、基本的に、湿式精製工程と乾式処理工程とを組合せ、前者において特に放射性元素及び高融点金属を除去しそして後者において特にアルカリ金属、放射性元素及び遷移金属を除去するものと云うことが出来る。

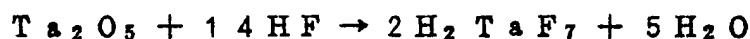
各工程について分説する(第2及び3図参照)：

#### (I) 原料タンタル

タンタル原料としては、酸またはアルカリに溶解し易く、できるだけ純度の高いものが好ましい。市販の金属タンタル粉末或いは五酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )粉末が代表的に用いられる。その他のフッ化タンタルカリウム等のタンタル化合物も使用可能である。

#### (II) 溶解

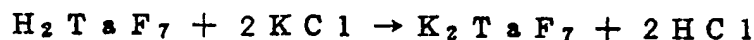
溶解法としては、アルカリ溶解法及び各種鉱酸による溶解法が挙げられるが、100℃以下の比較的低温で溶解可能でありしかも  $K_2TaF_7$  結晶を生成するフッ化水素酸の使用が好ましい。基本的に、金属タンタル粉末はフッ化水素酸と硝酸等の混酸を使用しそして  $Ta_2O_5$  粉末はフッ化水素酸で溶解する。 $Ta_2O_5$  の場合、次の反応が起る。



フッ化水素酸の使用量は理論量以上が好ましく、より好ましくは理論量の1.3倍から1.5倍までが好ましい。又溶解温度は60℃以上が好ましく、より好ましい温度は80℃以上である。フッ化水素酸使用量が上記の量より少ない場合或は、溶解温度が上記の温度より低い場合は、 $Ta_2O_5$  の溶解性が劣り、収率に影響する。

### (III) 結晶採取

含タンタル水溶液は、戸過により固体不純物を分離する。生成する結晶化母液は、KCl等のカリウムイオンを含む溶液中に徐々に添加される。次の反応により  $K_2TaF_7$  が生成する：



フッ化タンタルカリウム結晶化時の塩化カリウム使用量は、理論値の1倍以上で好ましくは1.1倍以上1.4倍までである。又温度は60℃以上でより好ましい温度は80℃以上95℃までである。塩化カリウム使用量が上記の量よりも少ない場合は、フッ化タンタルカリウム結

晶化率が低下する。他方温度が上記の温度より低い場合は、得られるフッ化タンタルカリウム結晶が微細となり濾過性及び洗浄性の悪化をまねく。

フッ化タンタルカリウム結晶を濾過後、フッ化カリウム溶液でpHが約5～6になるまで十分に洗浄し、次いで乾燥する。

更に精製が所望される場合は、フッ化タンタルカリウム結晶をアンモニア水に添加し、タンタル水和物を生成させ、該水和物を固液分離、洗浄及び乾燥し、五酸化タンタルを得る。該五酸化タンタルを再びフッ化水素酸で溶解し得られた含タンタル水溶液をカリウムイオンを含む溶液中に添加し、フッ化タンタルカリウムの結晶を得る。洗浄濾過後、フッ化カリウム溶液で洗浄し乾燥する。場合によっては、上記段階を繰り返す。

以上の湿式工程においては、反応容器、濾過器等の取扱器具としては、耐薬品性の清浄なものが好ましく、また用水や薬品も高純度のものが好ましい。

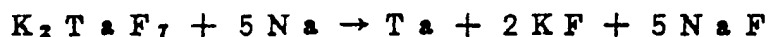
#### (IV) 還元

以上の湿式工程によつて得られた高純度フッ化タンタルカリウム結晶は還元される。フッ化タンタルカリウムは、Ti、Al、Mg、Na等の活性の強い金属によつて容易に還元されるが、工業的には一般にNaが還元剤として使用されている。本発明においても、NaがTaと合金をつくらず、製品の金属Taを汚染しない点、副生するNaFの除去が比較的容易である点等をも考慮に入れ、



Na 還元法が採用された。

Na 還元については特に制限はなく、従来の方法が採用できる。フッ化タンタルカリウムと Na との反応は次式で表わされ、発熱反応である。



上記反応において、反応温度を低下して反応を安定させるため、希釈剤として NaCl 等のアルカリハライドが通常添加される。

反応後、金属タンタル粉末、フッ化ナトリウム及びフッ化カリウムの生成物は反応容器の底に堆積する。

回収された生成物は常法により先ずエタノールにより未反応金属ナトリウムをナトリウムエチレートとして除去するべく洗浄され、続いて温水によりフッ化ナトリウム及びフッ化カリウムが除去される。金属タンタル粉末を得た後、王水洗浄、フッ酸洗浄、アンモニア洗浄、アセトン洗浄等の適宜の洗浄が行われ、その後乾燥が為される。

反応容器、薬品及び環境を清浄化しておくべきことは前記の場合と同様である。

#### (V) 加圧成型及び焼結と溶解

フッ化タンタルカリウムを還元して得られた高純度金属タンタル粉末は、タンタルインゴットの作製の為適宜の造塊処理工程に供される。溶解時に、アルカリ金属、放射性元素及び遷移元素を除去することが必要である。そこで、不純物除去に適した真空溶解等の精製技術が使

用しうるが、不純物除去効果の大きな電子ビーム溶解法の採用が好ましい。

電子ビーム溶解に供される成型体は、内部に包蔵気体がなく、かつ汚染のおそれのないことが必要であり、また見掛け密度の高い加圧成型体であることが望ましい。

例えば、タンタル粉末をテフロンのような適宜の材料製の筒に装入し、 $1000 \sim 1600 \text{ kg/cm}^2$ の圧力を用いて冷間等圧加圧が行われる。かくして得られた成型体を軟鋼容器に入れ、高温に加熱し、真空脱ガスしながら軟鋼容器は密閉される。密閉した軟鋼容器は熱間等圧加圧装置に装入され、 $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ の温度及び $900 \sim 1500 \text{ kg/cm}^2$ の圧力条件の下で焼結が行われる。冷却後、軟鋼容器よりタンタル焼結体取出される。これは、電子ビーム溶解用に適した電極である。次いで、タンタル焼結体電極は、電子ビーム溶解され、タンタルインゴットとなる。電子ビーム溶解は、必要に応じ、2～3回繰返される。

#### (VI) 加工

得られたタンタルインゴットは、最終的に、所望の形態のタンタル製ターゲットへと加工される。塑性加工、切断及び表面仕上げは汚染防止に留意しつつ従来の方法により行われる。

こうして作製された超高純度金属タンタル製ターゲットは、アルカリ金属含有率が $50 \text{ ppb}$  ( $0.05 \text{ ppm}$ )以

下、放射性元素含有量が、5 ppb ( 0.005 ppm ) 以下、遷移金属含有量が 3 ppm 以下、そして高融点金属含有量が 3 ppm 以下の高品位のものである。

より特定のには、次の不純物品位

アルカリ金属	Na	< 0.02 ppm
	K	< 0.02 ppm
放射性元素	U	< 0.001 ppm
遷移金属	Fe	< 0.05 ppm
	Ni	< 0.02 ppm
	Cr	< 0.02 ppm
高融点金属	Nb	< 0.2 ppm
	Mo	< 0.2 ppm
	W	< 0.3 ppm
	Zr	< 0.2 ppm

の高純度タンタル製ターゲットが安定して製造できる。  
本発明の効果は次の通りまとめることができる：

このタンタル製ターゲットを用いて例えばアルゴン酸素混合ガス中でスパッタすることにより  $Ta_2O_5$  膜が形成される。得られる  $Ta_2O_5$  膜は有害不純物を含まない  
ので、使用される半導体デバイスの高い性能及び動作信頼性を保証する。因みに本発明のタンタル製ターゲットを使用して  $Ar-O_2$  混合ガス中での反応スパッタにより  $Al/Ta_2O_5/p-Si$  構造の MOS キャパシタを製作した結果、リーク電流が従来のもより非常に少なくなつ

た。

本発明は、半導体デバイスに悪影響を与えるアルカリ金属、放射性元素、遷移金属そして高融点金属をその影響が無視しうる水準にまで低減した超高純度のターゲットの提供及びその信頼性のある製造方法の開発を通して、半導体デバイスにおいて信頼性の高い、絶縁膜、電極等の構成部品の作製を可能とし、電子工業の進歩に寄与する。

#### 実施例

市販の五酸化タンタル粉末 11 ㎏ を採取し、高純度の 50 % フッ化水素酸 18 ㎏ と共に、テフロン製反応槽内で、温度 80℃ で 10 hr 攪拌しつつ溶解した後、0.2 μ テフロン製ミリポアフィルターで濾過し、固体不純物の分離を行ない、含タンタル水溶液を得た。

次に、特級塩化カリウム 3 ㎏ を超純水 18 L で溶解し、80℃ に加熱した後含タンタル水溶液 6 L を徐々に添加し、フッ化タンタルカリウム結晶を析出させた。その後、テフロン製濾布を用い濾別分離し、フッ化タンタルカリウム結晶をフッ化カリウム濃度 100 g/L の水溶液で洗浄した。

次いで、フッ化タンタルカリウム結晶を乾燥後、鉄製の反応容器内で金属ナトリウムと共に加熱還元して、金属タンタル粉、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを生成した。即ち、フッ化タンタルカリウム 5.50 ㎏ と金属ナトリウム 2.0 ㎏ を使用し、アルゴンガス雰囲気中で

800℃まで加熱し次いで800℃で3hr保持し還元処理した。その後、過剰Naをアルコールで除去し、温水洗浄によりフッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを除去した後、更に王水洗浄及びフッ化水素酸洗浄を行ない不純物を除去し、乾燥して金属タンタル粉末を得た。

この金属タンタル粉末を冷間等圧加圧 ( $1500 \text{ kg/cm}^2$ ) 及び熱間等圧加圧 ( $1000 \text{ kg/cm}^2 \times 1400^\circ\text{C} \times 1 \text{ hr}$ ) により焼結体とし、これを電子ビーム溶解し、加工後高純度金属タンタル製ターゲットを得た。該高純度金属タンタル製ターゲットの不純物含有量を表-1に示す。

表 - 1 (単位、重量 ppm)

	Na/Ta	K/Ta	U/Ta	Fe/Ta	Ni/Ta	Cr/Ta	Nb/Ta	Mo/Ta	W/Ta	Zr/Ta	Si/Ta
原料五酸化タンタル	—	—	<0.002	<24	0.05	0.1	10	0.24	2.9	<0.6	—
フッ化タンタルカリウム結晶	—	—	<0.003	<3	—	—	<1	<0.4	<0.6	<0.4	—
金属タンタル粉末	60	52	0.001	110	0.7	0.8	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	—
本発明高純度金属タンタル製ターゲット	<0.02	<0.02	<0.001	<0.02	<0.02	<0.02	<0.2	<0.2	<0.3	<0.2	0.1
市販金属タンタル製ターゲット	<0.05	<0.05	<0.001	0.1	—	—	50	2	10	1	—

表 - 1 から明らかなの如く、本発明で得られた高純度金属タンタル製ターゲットの純度は、99.999%以上であり、市販金属タンタル製ターゲットと比較して特にNb、Mo、W、Zr等の高融点金属が夫々1 ppm以下と少ない高純度金属タンタルが得られる。Siも少ない。

#### 産業上の利用可能性

本発明の超高純度タンタルターゲットを用いることにより半導体デバイスの動作に有害な不純物をその影響を無視しうる程に排除した高品質、高信頼性の、LSITa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>誘電膜や、LSIゲート電極、ソース電極、ドレイン電極等の金属Ta電極膜の形成が可能となり、益々高集積化、高密度化の進む半導体デバイスの動作信頼性を高める。

請 求 の 範 囲

1) アルカリ金属含有率が 50 ppb ( 0.05 ppm ) 以下、放射性元素含有率が 5 ppb ( 0.005 ppm ) 以下、遷移金属含有率が 3 ppm 以下そして高融点金属含有率が 3 ppm 以下であることを特徴とする高純度金属タンタル製ターゲット。

2) アルカリ金属含有率が 20 ppb ( 0.02 ppm ) 以下、放射線含有量が 1 ppb ( 0.001 ppm ) 以下、遷移金属含有率が 0.1 ppm 以下そして高融点金属含有率が 0.3 ppm 以下である請求の範囲第 1 項記載の高純度金属タンタル製ターゲット。

3) アルカリ金属含有率が 50 ppb 以下、放射性元素含有率が 5 ppb 以下、遷移金属含有率が 3 ppm 以下そして高融点金属含有率が 3 ppm 以下である高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法であつて、

(i) 金属タンタル或いは五酸化タンタルをフッ化水素酸或いはフッ化水素酸を含む混酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、

(ii) 該含タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、

(iii) 回収したフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉末、フッ化カリウム及びフッ化ナトリウムを含む生成物を生成せしめ、

(iv) 該生成物を洗浄して金属タンタル粉末を回収し、

(v) 回収した金属タンタル粉末を加圧成型及び焼結し、



続いて溶解することにより金属タンタルインゴットを形成し、そして

(c) 金属タンタルインゴットをターゲットに加工することを包含する高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法。

4) 加圧成型及び焼結と続いての溶解が、冷間等圧加圧及び熱間等圧加圧と電子ビーム溶解により行われる請求の範囲第3項記載の方法。

5) アルカリ金属含有率が50 ppb以下、放射性元素含有率が5 ppb以下、遷移金属含有率が3 ppm以下そして高融点金属含有率が3 ppm以下である高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法であつて、

(i) 金属タンタル或いは五酸化タンタルをフッ化水素酸或いはフッ化水素酸を含む混酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、

(ii) 該含タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出させ、

(iii) 分離したフッ化タンタルカリウム結晶をアンモニア溶液中に添加してタンタル水和物を生成せしめ、そして分離したタンタル水和物をフッ化水素酸に溶解して含タンタル水溶液を生成し、該タンタル水溶液にカリウムイオンを含む水溶液を添加してフッ化タンタルカリウム結晶を析出し、そして必要に応じこの工程を繰返し、

(iv) 回収したフッ化タンタルカリウム結晶をナトリウム還元して金属タンタル粉末、フッ化カリウム及びフッ

化ナトリウムを含む生成物を生成せしめ、

(b) 該生成物を洗浄して金属タンタル粉末を回収し、

(c) 回収した金属タンタル粉末を加圧成型及び焼結し、  
続いて溶解することにより金属タンタルインゴットを形成し、そして

(d) 金属タンタルインゴットをターゲットに加工することを包含する高純度金属タンタル製ターゲットを製造する方法。

6) 加圧成型及び焼結と続いての溶解が、冷間等圧加圧及び熱間等圧加圧とエレクトロンビーム溶解により行われる請求の範囲第5項記載の方法。

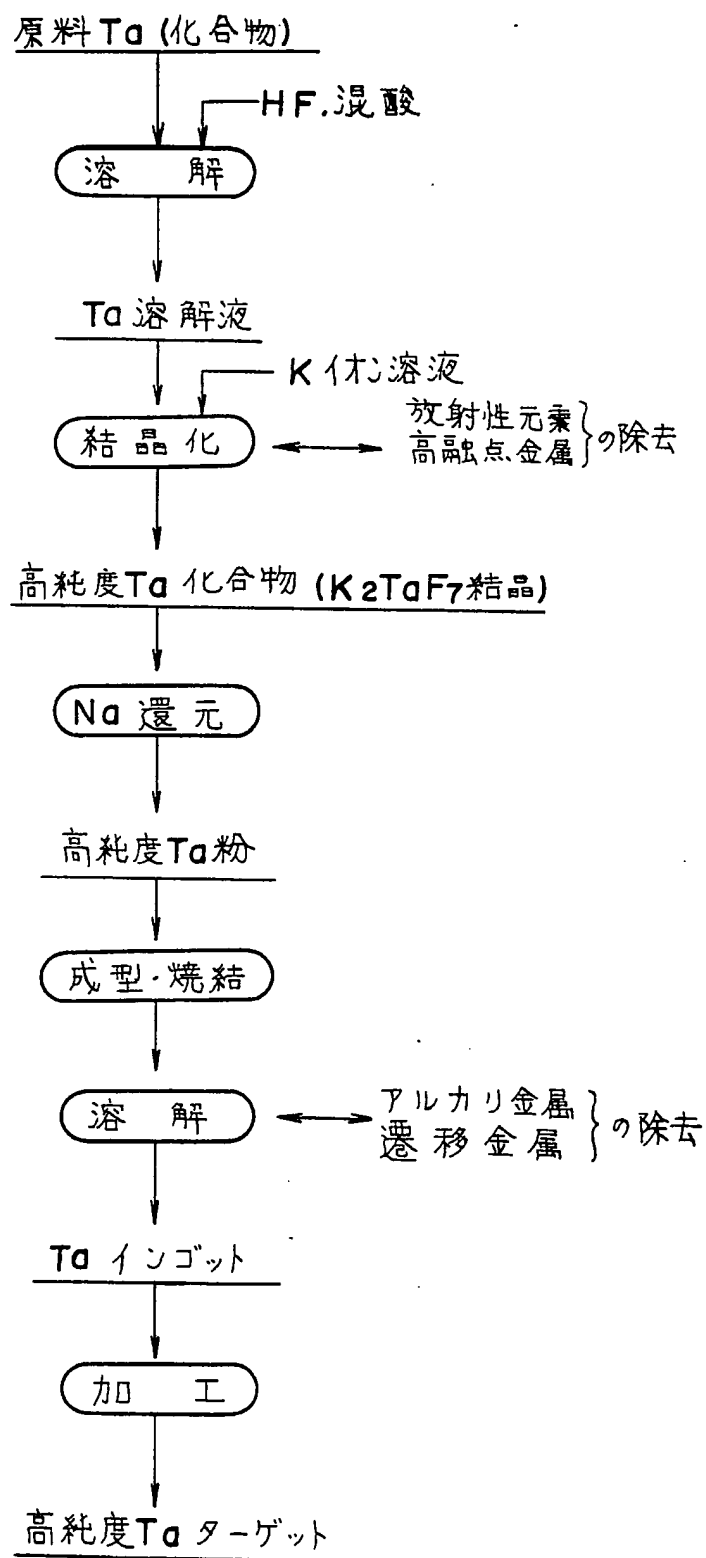
7) 請求の範囲第3項或いは5項の方法によつて製造された高純度金属タンタル製ターゲット。

8) 請求の範囲第1項のターゲットを用いて不活性ガス-酸素混合ガス中で反応スパッタリングすることにより高純度  $Ta_2O_5$  皮膜を形成する方法。

9) 請求の範囲第1項のターゲットを用いてスパッタリングにより高純度金属タンタル皮膜を形成する方法。

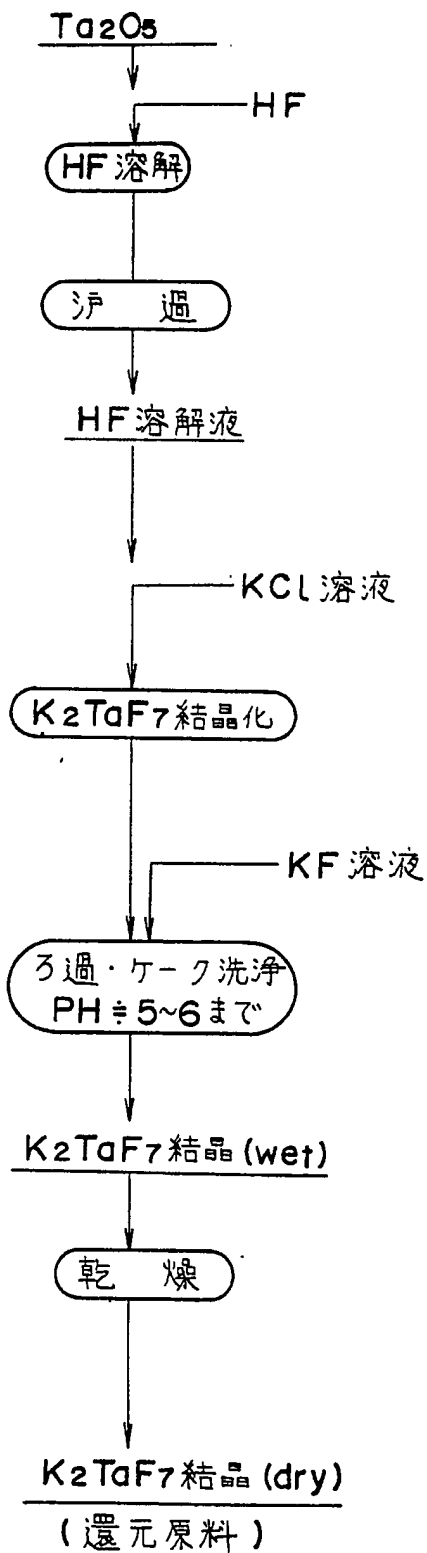
1/3

## 第1図

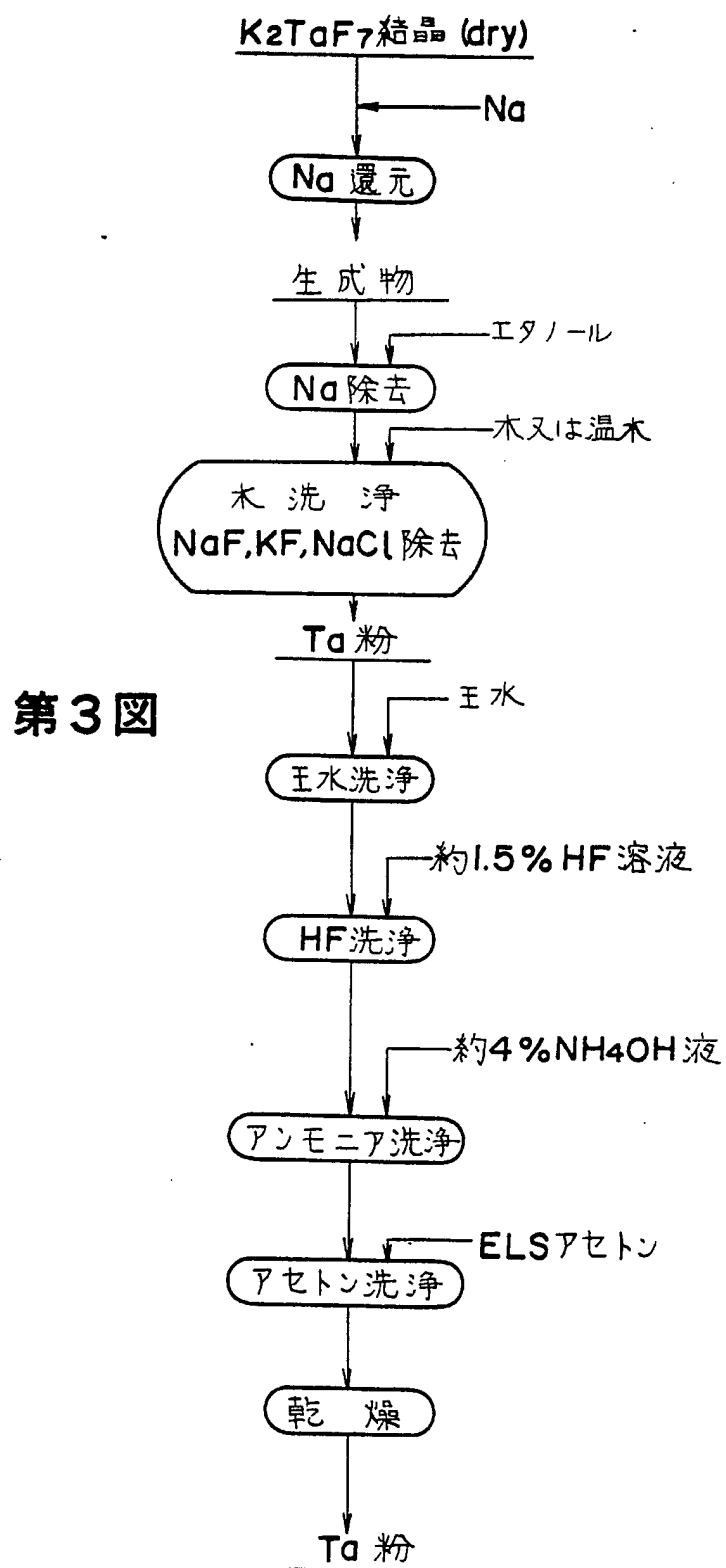


2 / 3

第2図



3 / 3



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP87/00365

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl <sup>4</sup> C23C14/34		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C23C14/00-14/56	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
Jitsuyo Shinan Koho		1926 - 1987
Kokai Jitsuyo Shinan Koho		1971 - 1987
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> **		
Category *	Citation of Document, ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
A	JP, A, 58-32010 (Fujitsu Ltd.) 24 February 1983 (24. 02. 83) (Family: none)	1-2, 7
A	JP, A, 49-56810 (Ulvac Corporation) 3 June 1974 (03. 06. 74) (Family: none)	1-2, 7-9
A	JP, A, 60-145304 (Showa Cabot Super Metel Kabushiki Kaisha) 31 July 1985 (31. 07. 85) (Family: none)	3-6
<p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search *		Date of Mailing of this International Search Report *
August 5, 1987 (05. 08. 87)		August 24, 1987 (24. 08. 87)
International Searching Authority *		Signature of Authorized Officer **
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 87/ 00365

I. 発明の属する分野の分類			
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C23C14/34			
II. 国際調査を行った分野			
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料			
分 類 体 系	分 類 記 号		
IPC	C23C14/00-14/56		
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの			
日本国実用新案公報 1926-1987年 日本国公開実用新案公報 1971-1987年			
III. 関連する技術に関する文献			
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		請求の範囲の番号
A	JP, A, 58-32010 (富士通株式会社) 24. 2月. 1983 (24. 02. 83) (ファミリーなし)		1-2, 7
A	JP, A, 49-56810 (日本真空技術株式会社) 3. 6月. 1974 (03. 06. 74) (ファミリーなし)		1-2, 7-9
A	JP, A, 60-145304 (昭和キャボットスーパーメタル株式会社) 31. 7月. 1985 (31. 07. 85) (ファミリーなし)		3-6
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献  「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献  「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  「&amp;」同一パテントファミリーの文献</p>			
IV. 認 証			
国際調査を完了した日 05. 08. 87		国際調査報告の発送日 24.08.87	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)		権限のある職員 特許庁審査官 山 田 充	4 K 6 7 9 3

様式PCT/ISA/210(第2ページ) (1981年10月)